

## Bibliographic Information

Thermoplastic molding compositions with reduced content of residual monomers. Sarabi, Bahman; Reinking, Klaus; Alberts, Heinrich; Piejko, Karl-Erwin; Leitz, Edgar. (Bayer A.-G., Germany). Eur. Pat. Appl. (1997), 1-6. CODEN: EPXXDW EP 768337 A1 19970416 Designated States R: BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL. Patent written in German. Application: EP 96-115711 19961001. Priority: DE 95-19538207. CAN 126:331313 AN 1997:353898 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
EP 768337	A1	19970416	EP 1996-115711	19961001
EP 768337	B1	20000628		
	R: BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL			
DE 19538207	A1	19970417	DE 1995-19538207	19951013
ES 2148649	T3	20001016	ES 1996-115711	19961001

## Priority Application Information

DE 1995-19538207	19951013
------------------	----------

## Abstract

Residual monomer content in polymers from vinyl arom. monomers is reduced by subjecting the polymers to a shear force at a temp. higher than the polymer glass temp. in the presence of CH-acids and, optionally, a catalyst. For example, a powd. acrylonitrile-styrene copolymer obtained by copolymerization of 72 parts styrene (St) and 28 parts acrylonitrile (AN) and containing 23 mg/kg AN and 585 mg/kg St was dried at 80° and roll-kneaded at 200° with 5 parts MeCOCH<sub>2</sub>COMe and 0.1 part Me<sub>3</sub>COK to give a copolymer containing <1 ppm AN and 210 mg/kg St.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 768 337 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.06.2000 Patentblatt 2000/26**

(51) Int Cl.7: **C08K 5/04, C08F 6/00,  
C08L 25/04**

(21) Anmeldenummer: **96115711.2**

(22) Anmeldetag: **01.10.1996**

**(54) Thermoplastische Formmassen**

Thermoplastic moulding compositions

Masses à mouler thermoplastiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **13.10.1995 DE 19538207**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.04.1997 Patentblatt 1997/16**

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Sarabi, Bahman, Dr.**  
**47803 Krefeld (DE)**

- **Reinking, Klaus, Dr.**  
**42929 Wermelskirchen (DE)**
- **Alberts, Heinrich, Dr.**  
**51519 Odenthal (DE)**
- **Plejko, Karl-Erwin, Dr.**  
**Longmeadow, MA 01106 (US)**
- **Lertz, Edgar, Dr.**  
**41541 Dormagen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 480 383 DE-A- 3 107 732**  
**DE-A- 3 724 709**

**EP 0 768 337 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen aus Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen sowie aus Legierungen dieser Polymerisate mit anderen Kunststoffen. Diese Formmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie CH-acide organische Verbindungen enthalten. Charakteristisch für die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ist, daß ihr Gehalt an Monomeren außerordentlich niedrig ist.

[0002] Nach den üblichen Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen - Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Emulsions- und Fällungs-Polymerisationen - werden Formmassen erhalten, die in der Regel noch geringe Anteile von Restmonomeren enthalten. Für eine Reihe wichtiger Anwendungen, z.B. Spielzeuge und Lebensmittelverpackungen müssen die Restmonomerenkonzentrationen in den Polymerisaten bestimmte gesetzlich festgelegte Grenzwerte unterschreiten. Häufig enthält die Rohware Restmonomere in höheren als den zulässigen Konzentrationen. Es ist daher erforderlich, die Restmonomergehalte für die Endanwendungen zu reduzieren.

[0003] Dazu bedient man sich verschiedener Verfahren. Das übliche Verfahren ist die Entfernung der flüchtigen Restmonomeren aus den Polymerisaten in ein- oder mehrstufigen Entgasungsaggregaten, z.B. Vakuumextrudern, wie es in den Patentschriften US-A 2 727 884 und US-A 2 941 935 beschrieben wird. Ein wirksames Verfahren zur Entfernung von Restmonomeren aus Homo- und Copolymeren des Styrols besteht darin, diesen vor einer Reextrusion im Entgasungsextruder Wasser in kleinen Mengen zuzusetzen, so daß die Restmonomeren dann durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Dieses Verfahren ist aber in geschlossenen Knetern, wie sie z.B. fast ausschließlich zur Herstellung von ABS-Formmassen verwendet werden, nicht möglich. Weiterhin ist dieses Verfahren nicht anwendbar zur Herstellung von Legierungen mit hydrolysenempfindlichen Kunststoffen wie Polycarbonat. Schließlich stellt jede Reextrusion eine erhebliche Kostenerrhöhung dar. Andere Verfahren bestehen darin, die Monomeren bei erhöhten Temperaturen, die in der Regel oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymerisate liegen, mit geeigneten Zusätzen zur Reaktion zu bringen und dadurch zu entfernen. Derartige Zusätze sind z.B. Sulfonsäurehydrazide (US-A 4 124 658) und Carbonsäurehydrazide (DE-OS 31 07 732).

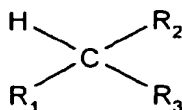
[0004] Alle diese Verfahren sind jedoch unbefriedigend, da sie zwar die Konzentrationen an Restmonomeren senken können, jedoch häufig nicht in ausreichendem Maße oder nur unter hohem technischen Aufwand, dem wirtschaftliche Aspekte entgegenstehen. Aus diesem Grunde werden Formmassen gesucht, die weitgehend frei von Monomeren sind und die trotzdem einfach und wirtschaftlich hergestellt werden können.

[0005] Es wurde nun gefunden, daß man Formmassen mit niedrigen Restmonomergehalten erhält, wenn man den Polymerisaten des Styrols 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% CH-acide organische Verbindungen bei Temperaturen, die oberhalb der Glasübergangstemperaturen der Polymeren liegen, zumischt. Die Restmonomergehalte sind dann besonders niedrig, wenn den Polymerisaten außer CH-aciden organischen Verbindungen 0,01 bis 1 Gew.-% weiterer, vorwiegend alkalischer Verbindungen, die bekannte Katalysatoren der Michael-Additionsreaktionen darstellen, zugemischt worden sind.

[0006] Die Polymerisate, denen CH-acide organische Verbindungen sowie gegebenenfalls als Katalysatoren für Michael-Additionsreaktionen wirksame weitere Verbindungen zugemischt worden sind, enthalten die Additionsreaktionsprodukte der zugemischten CH-aciden organischen Verbindungen mit den Monomeren sowie gegebenenfalls überschüssige CH-acide organische Verbindungen. Aus der Anwesenheit der CH-aciden Verbindungen und deren Umsetzungsprodukten mit Restmonomeren für Homo- und Copolymere des Styrols ergeben sich weitere technologische Vorteile. So werden die Viskositäten der Schmelzen der Homo- und Copolymeren erheblich gesenkt, wodurch Verarbeitbarkeit durch Spritzgießen und Oberflächenqualität der Formteile verbessert werden. Trotz der niedrigeren Viskositäten der Schmelzen besitzen die Formteile unveränderte mechanische Eigenschaften, insbesondere unverändert hohe Zähigkeiten.

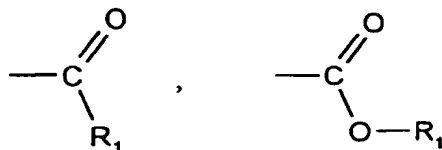
[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach thermoplastische Formmassen aus Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen und 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisatmenge, CH-aciden organischen Verbindungen. Gegebenenfalls enthalten sie zusätzlich 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisatmenge, an alkalischen Katalysatoren oder Tetraalkylammoniumfluoriden.

[0008] Die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommenden CH-aciden organischen Verbindungen werden durch die Formel



beschrieben, in der

$R_1$  für Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder aliphatisch-aromatischen Rest und  $R_2$  und  $R_3$  für Reste der Strukturen



stehen.

**[0009]** Beispiele für erfindungsgemäße CH-acide organische Verbindungen sind Malonsäureester, monosubstituierte Malonsäureester wie Butylmalonsäure-diethylester,  $\beta$ -Ketocarbonsäureester wie Acetessigsäureethylester und  $\beta$ -Diketone wie 2,4-Pentandion. Theoretisch kommen auch weitere CH-acide organische Verbindungen wie Cyanessigsäureester, Malodinitril oder aliphatische Nitroverbindungen in Betracht, scheiden aber aufgrund physiologischer Bedenklichkeit oder mangelnder thermischer Stabilität aus.

**[0010]** Einsetzbare alkalische Katalysatoren sind beispielsweise die Alkalisalze der oben genannten CH-aciden organischen Verbindungen, Alkalialkoholate wie Kalium-tert.-butylat oder Amine wie Tributylamin. Weiterhin können Tetraalkylammoniumfluoride wie Tetrabutylammoniumfluorid in den oben genannten Konzentrationen als Katalysatoren eingesetzt werden.

**[0011]** Erfindungsgemäße Polymerisate aromatischer Vinylverbindungen sind Polymerisate von Styrol oder dessen Derivaten, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder Chlorstyrol. Diese können mit weiteren Monomeren copolymerisiert sein.

**[0012]** Als Comonomere kommen alle zur Copolymerisation mit Styrol oder dessen Derivaten fähigen Mono- und Divinylverbindungen in Betracht, in erster Linie aber Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureester, Maleinsäureimide, Methacrylsäure, Methacrylsäureester, Acrylsäureester, Acrylsäure, Butadien, Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien.

**[0013]** Erfindungsgemäße Polymerisate sind auch Copolymerisate, die durch Pfropfcopolymerisation von Styrol oder dessen Derivaten und gegebenenfalls weiteren Comonomeren auf pfropfcopolymerisationsfähige Polymere entstanden sind. Beispiele für derartige zur Pfropfcopolymerisation geeignete Polymere sind Polybutadien und Polyisopren.

**[0014]** Als typische Beispiele für Copolymerisate des Styrols seien genannt: Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate (SAN), Styrol-Butadien-Copolymerisate (SB), Pfropfcopolymerisate von Styrol auf Polybutadien (schlagfestes Polystyrol: HIPS) und Pfropfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadien (ABS).

**[0015]** Die erfindungsgemäßen Polymerisate können auch mit anderen Polymeren legiert sein. Als Legierungspartner kommen alle mit diesen legierfähigen Kunststoffe in Betracht, vor allem aber legierfähige Thermoplaste, also Polymere mit nicht chemisch vernetzten Makromolekülen. Beispiele für derartige legierfähige Thermoplaste sind Polyamid 6, Polyamid 66, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat.

**[0016]** Im Falle alkaliempfindlicher Legierungspartner wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt ohne alkalische Katalysatoren durchgeführt (z.B. bei Polycarbonaten oder Polyester). Das erfindungsgemäße Verfahren ist aber auch anwendbar auf Legierungen erfindungsgemäßer Polymerisate mit Polymeren, deren Makromoleküle vernetzt sind. Beispiele dafür sind Legierungen aus Polystyrol und Polybutadien und Legierungen aus Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und Polybutadien, in denen das Polybutadien jeweils teilweise vernetzt und bepfropft ist.

**[0017]** Legierungen, auf die das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden kann, sind weiterhin Legierungen aus unterschiedlichen Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen. Beispiele für derartige Legierungen sind Legierungen aus Polystyrol und Pfropfcopolymeren des Styrols auf Polybutadien. Schließlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch angewendet werden bei Legierungen, die neben mehreren unterschiedlichen Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen noch einen oder mehrere weitere Kunststoffe enthalten. Beispiele für derartige Legierungen sind ABS/Polycarbonat- und HIPS/Polyphenylenoxid-Legierungen.

**[0018]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen.

**[0019]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Weise durchgeführt, daß den Polymerisaten bei Temperaturen oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur unter der Einwirkung von Scherkräften CH-acide Verbindungen und gegebenenfalls Katalysatoren zugemischt werden. Dies kann beispielsweise auf beheizten Walzenstühlen oder in Innenknetern erfolgen. Weiterhin ist es möglich, die CH-aciden organischen Verbindungen und Katalysatoren den Polymerisaten bei Raumtemperatur zuzumischen und die Gemische dann unter der Einwirkung von Scherkräften aufzuschmelzen. Dazu benutzt man Cokneter oder Ein- oder Zweiwellextruder. Hierbei ist es vorteilhaft, die Schmelzen vor der Extrusion zu evakuieren, beispielsweise durch Verwendung von Entgasungsextrudern.

**Beispiele**

[0020] Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung von erfindungsgemäßen Formmassen aus Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten (SAN) sowie von Formmassen aus ABS-Kunststoffen. Die Vergleiche der Styrol- und Acrylnitril-Restgehalte dieser erfindungsgemäßen Formmassen mit entsprechenden SAN- und ABS-Formmassen, denen jedoch keine CH-aciden organischen Verbindungen zugemischt worden sind, zeigt, daß die erfindungsgemäßen Formmassen weit weniger Restmonomere enthalten.

[0021] Die Messung der Restmonomergehalte erfolgte dabei gaschromatographisch bei 70 bis 230°C an 50 m langen Säulen der Arten CP Sil 88 und CP Wax 52.

[0022] Weiterhin wurden die zum Füllen einer Spritzgießform erforderlichen Spritzdrücke verglichen. Die bessere Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Formmassen ergibt sich aus den niedrigeren Spritzdrücken als Folge von niedrigeren Schmelzeviskositäten.

[0023] Daß die Zähigkeit von Formteilen aus den erfindungsgemäßen Formmassen nicht verringert ist, zeigt der Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten  $a_k$  bzw. der Schlagzähigkeiten  $a_n$ .

**Beispiel 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel V 1**

Formmassen aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat:

[0024] Ein pulverförmiges Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat, hergestellt durch Copolymerisation von 72 Gew.-Teilen Styrol und 28 Gew.-Teilen Acrylnitril, dessen MVR-Wert (melt viscosity ratio) 20 cm<sup>3</sup>/10 min. bei 220°C unter einer Belastung von 10 kg betrug, wurde mit den in Tab. 1 aufgeführten CH-aciden organischen Verbindungen sowie, in den Beispielen 2 und 4, mit den dort aufgeführten Katalysatoren in den in Tab. 1 genannten Mengenverhältnissen gemischt. Diese Mischungen wurden nach Vortrocknung bei 80°C in einen Innenknetter aufgeschmolzen und bei einer Masstemperatur von 200°C gewalzt und zerkleinert. An den so erhaltenen Granulaten wurden die Restgehalte Styrol und Acrylnitril gemessen.

[0025] Aus den Granulaten wurden bei einer Masstemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C Prüfkörper der Abmessungen 80 x 10 x 4 mm gespritzt. Die zu Füllung des Werkzeuges nötigen Spritzdrücke wurden registriert. Weiterhin wurden die Schlagzähigkeiten  $a_n$  der Prüfkörper gemäß ISO 180/1C gemessen.

[0026] Im Versuch V1 wurde das Ausgangscopolymerisat unter den gleichen Bedingungen wie in den Versuchen 1 bis 4, jedoch ohne die erfindungsgemäßen Zusätze behandelt (V1 = Vergleich).

[0027] Die Styrol- und Acrylnitrilgehalte des Ausgangscopolymerisats und der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte sind in Tab. 1 aufgeführt, ebenso die zum Füllen des Werkzeuges erforderlichen Spritzdrücke und die Kerbschlagzähigkeiten der Prüfstäbe.

Tabelle 1

Beispiel		V1	1	2	3	4
SAN-Copolymer	Gew.-Tle.	100	100	100	100	100
2,4-Pentandion	Gew.-Tle.	-	5	5	-	-
Acetessigsäureethylester	Gew.-Tle.	-	-	-	5	5
Na-Salz des Acetessigsäureethylesters	Gew.-Tle.	-	-	-	-	0,5
K-tert.-Butylat	Gew.-Tle.	-	-	0,1	-	-
Acrylnitril	mg/kg	23	<1	<1	4,8	<1
Styrol	mg/kg	585	230	210	320	260
$a_n$	kJ/m <sup>2</sup>	30	29	32	30	31
Fülldruck	bar	146	123	121	117	125

**Beispiele 5 bis 10**

Formmassen aus ABS-Kunststoffen:

[0028] Das in Beispielen 1 bis 4 verwendete pulverförmige Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat wurde mit einem Pfropfcopolymerisat von 36 Gew.-Teilen Styrol und 14 Gew.-Teilen Acrylnitril auf 50 Gew.-Teilen Polybutadien sowie mit

## EP 0 768 337 B1

Magnesiumstearat und mit den in den Versuchen 2 bis 4 eingesetzten CH-aciden organischen Verbindungen und den in den Versuchen 2 und 4 eingesetzten alkalischen Katalysatoren gemischt. Die Zusammensetzungen dieser Mischungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

[0029] Die Mischungen wurden nach Vortrocknung bei 80°C 3 Minuten lang bei 180°C in einem 1,2 l fassenden Innenknetter geknetet. Die erhaltenen Puppen wurden anschließend auf einem Zweiwalzenstuhl zu Fellen ausgewalzt, die anschließend granuliert wurden. Die Styrol- und Acrylnitrilgehalte der Granulate wurden gemessen. Aus den Granulaten wurden nach Vortrocknung bei 80°C bei einer Massetemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C Prüfkörper der Abmessungen 80 x 10 x 4 mm gespritzt. Die zum Füllen des Werkzeuges nötigen Spritzdrücke wurden registriert. Weiterhin wurde die Kerbschlagzähigkeit  $a_K$  der Prüfkörper gemäß ISO 180/1A gemessen.

[0030] Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel		5	6	7	8	9	10
SAN-Copolymer	Gew.-Tle.	60	60	60	60	60	60
Pfropfcopolymer	Gew.-Tle.	40	40	40	40	40	40
2,4-Pentandion	Gew.-Tle.	-	5	5	-	-	5
Acetessigsäureethylester	Gew.-Tle.	-	-	-	5	5	-
Na-Salz des Acetessigsäureethylesters	Gew.-Tle.	-	-	-	-	0,5	-
Tetrabutylammoniumfluorid	Gew.-Tle.	-	-	-	-	-	0,5
K-tert.-Butylat	Gew.-Tle.	-	-	0,1	-	-	-
Acrylnitril	mg/kg	9	3,7	1,2	3,9	2,4	<1
Styrol	mg/kg	420	370	290	350	320	260
$a_K$	kJ/m <sup>2</sup>	30	31	29	31	31	30
Fülldruck	bar	193	165	165	181	168	171

### Patentansprüche

- Formmassen aus Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen und 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisatmenge, CH-aciden organischen Verbindungen, wobei die Formmassen kein Polyphenylenoxid enthalten.
- Formmassen gemäß Anspruch 1, die zusätzlich 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisatmenge, an alkalischen Katalysatoren oder Tetraalkylammoniumfluoriden enthalten.
- Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Polymerisaten bei Temperaturen oberhalb ihrer Glasübergangstemperaturen unter Einwirkung von Scherkräften CH-acide organische Verbindungen und gegebenenfalls Katalysatoren zugemischt werden.
- Verwendung von CH-aciden Verbindungen in Formmassen aus Polymerisaten aromatischer Vinylverbindungen zur Verringerung des Restmonomergehalts, wobei die Formmassen kein Polyphenylenoxid enthalten.

### Claims

- Moulding compositions comprising polymers of aromatic vinyl compounds and 1 to 10 % by weight, with respect to the amount of polymer, of CH-acid organic compounds, wherein the moulding compositions contain no polyphenylene oxide.
- Moulding compositions according to claim 1, which additionally contain 0.01 to 1 % by weight, with respect to the amount of polymer, of alkaline catalysts or tetraalkylammonium fluorides.
- A method of producing the moulding compositions according to claims 1 and 2, characterised in that CH-acid organic compounds and optionally catalysts are admixed with the polymers at temperatures above the glass transition temperature.

## EP 0 768 337 B1

sition temperatures of the latter under the action of shearing forces.

4. Use of CH-acid compounds in moulding compositions comprising polymers of aromatic vinyl compounds in order to reduce the content of residual monomer, wherein the moulding compositions contain no polyphenylene oxide.

5

### Revendications

1. Matières à mouler consistant en polymères de composés vinyliques aromatiques et 1 à 10 % en poids, par rapport aux polymères, de composés organiques à CH acide, sous réserve que ces matières à mouler ne contiennent pas d'oxyde de polyphénylène.
2. Matières à mouler selon la revendication 1, qui contiennent en outre de 0,01 à 1 % en poids, par rapport aux polymères, de catalyseurs alcalins ou de fluorures de tétraalkylammonium.
3. Procédé de préparation des matières à mouler selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce l'on mélange aux polymères, à des températures supérieures à leur température de transition du second ordre et sous l'action de forces de cisaillement, des composés organiques à CH acide et le cas échéant des catalyseurs.
4. Utilisation de composés à CH acide dans des matières à mouler consistant en polymères de composés vinyliques aromatiques en vue de diminuer la teneur en monomères résiduels, sous réserve que les matières à mouler ne contiennent pas d'oxyde de polyphénylène.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55